

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-248438

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl.

B01F 17/52
C04B 24/24
C04B 24/26
C04B 24/32
C09C 3/10
C09C 3/10
// C04B103:40

(21)Application number : 08-055099

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 12.03.1996

(72)Inventor : SATO HARUYUKI
UKIANA TOSHINAO
OMAE KAORU
SHIBA DAISUKE
YAMATO FUJIO
KONO YOSHINAO

(54) DISPERSANT FOR INORGANIC POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize the lowering of viscosity in a predetermined flowing state by adding a water-soluble cocondensate or watersoluble copolymer into which an oxypropylene group and/or a random polymerized chain of an oxypropylene group and an oxyethylene group is introduced as an essential component.

SOLUTION: A water-soluble cocondensate or water-soluble copolymer into which an oxypropylene group and/or a random polymerized chain (A) of an oxybutylene group and an oxyethylene group is introduced is contained as an essential component. When an oxypropylene group and/or a random polymerized chain (MO chain) of an oxybutylene group and an oxyethylene group is introduced into an AO chain, viscosity is reduced to a large extent as compared with such a case that a block polymerized chain of a polyethylene oxide, polypropylene oxide chain or a polybutylene oxide chain is introduced. In order to more stabilize the effect reducing viscosity, it is pref. that an addition mol number of an oxypropylene group and/or an oxybutylene group is 10% of an MO chain or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-248438

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 F 17/52			B 0 1 F 17/52	
C 0 4 B 24/24			C 0 4 B 24/24	Z
24/26			24/26	F
24/32			24/32	Z
C 0 9 C 3/10	P B X		C 0 9 C 3/10	P B X
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願平8-55099		(71)出願人	000000918
(22)出願日	平成8年(1996)3月12日			花王株式会社
				東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
			(72)発明者	佐藤 治之
				和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
				究所内
			(72)発明者	浮穴 俊直
				和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
				究所内
			(72)発明者	大前 薫
				和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
				究所内
			(74)代理人	弁理士 古谷 肇 (外3名)
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機粉体用分散剤

(57)【要約】

【課題】 顔料、粘土等の高濃度スラリー化および石膏、セメント、モルタル、コンクリート等の水硬性組成物の粘性低減を目的とする。

【解決手段】 オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基とオキシエチレン基とのランダム重合鎖を導入した、水溶性共縮合体または水溶性共重合体を必須成分として含有する無機粉体用分散剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基とオキシエチレン基とのランダム重合鎖（A）を導入した、水溶性共縮合体または水溶性共重合体を必須成分として含有する無機粉体用分散剤。

【請求項2】 ランダム重合鎖（A）の導入付加モル数が平均で5～300モルであることを特徴とする請求項1記載の無機粉体用分散剤。

【請求項3】 オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数が、ランダム重合鎖（A）のモル数の10～90%であることを特徴とする請求項1又は2記載の無機粉体用分散剤。

【請求項4】 オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基とオキシエチレン基とのランダム重合鎖（a）とポリエチレンオキサイド鎖（b）とが交互に結合したブロック重合鎖（B）を導入した、水溶性共縮合体または水溶性共重合体を必須成分として含有する無機粉体用分散剤。

【請求項5】 少なくとも自由末端側がランダム重合鎖（a）である請求項4記載の無機粉体用分散剤。

【請求項6】 自由末端側のランダム重合鎖（a）と主鎖側末端のポリエチレンオキサイド鎖（b）の2鎖の結合よりなる請求項5記載の無機粉体用分散剤。

【請求項7】 ブロック重合鎖（B）の導入付加モル数が平均で10～300モルで、かつランダム重合鎖（a）の構成モル数が少なくとも5以上で、かつランダム重合鎖（a）中のオキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数が少なくとも2以上であることを特徴とする請求項4～6の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【請求項8】 ランダム重合鎖（A）またはブロック重合鎖（B）の導入付加モル数が平均で50～300モルであることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【請求項9】 ランダム重合鎖（A）またはブロック重合鎖（B）の導入付加モル数が平均で110～300モルであることを特徴とする請求項8記載の無機粉体用分散剤。

【請求項10】 ランダム重合鎖（a）の構成モル数が、ブロック重合鎖（B）のモル数の10～90%であることを特徴とする請求項4～9の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【請求項11】 ランダム重合鎖（a）の構成モル数が、ブロック重合鎖（B）のモル数の10～60%であることを特徴とする請求項10記載の無機粉体用分散剤。

【請求項12】 オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数が、ランダム重合鎖（a）のモル数の10～90%であることを特徴とする請求項10又は11記載の無機粉体用分散剤。

【請求項13】 オキシプロピレン基及び／又はオキシ

ブチレン基の付加モル数が、ランダム重合鎖（a）のモル数の10～60%であることを特徴とする請求項12記載の無機粉体用分散剤。

【請求項14】 共縮合体が芳香環の骨格を有することを特徴とする請求項1～13の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【請求項15】 共縮合体がナフタレン、フェノール、アニリン、メラミンおよび尿素の中から選ばれる1種または2種以上を有する骨格からなることを特徴とする請求項1～14の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【請求項16】 共縮合体がスルホン酸基、メチルスルホン酸基およびカルボキシル基並びにこれらの水溶性塩の中から選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1～15の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【請求項17】 共重合体がカルボキシル基、スルホン酸基およびアミド基並びにこれらの水溶性塩の中から選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1～13の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【請求項18】 オキシアルキレン基を含む単量体に対して、共縮合または共重合される単量体の組成比が、オキシアルキレン基を含む単量体／共縮合または共重合単量体＝1/100～100/100（モル比）であることを特徴とする請求項1～17の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【請求項19】 共縮合体または共重合体の分子量が1,000～500,000（ゲルパミエーションクロマトグラフィ法／水系、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）であることを特徴とする請求項1～18の何れか1項に記載の無機粉体用分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は無機粉体用分散剤に関する。さらに詳しくは、顔料、粘土等の高濃度スラリー化および石膏、セメント、モルタル、コンクリート等の水硬性組成物の粘性低減を目的とする分散剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、流動性の向上とスラリー濃度を高める目的で使用される顔料や粘土鉱物の分散剤としてポリアクリル酸ナトリウム（以下、ポリカルボン酸系と称す）が知られている。また石膏やセメントの代表的な分散剤としてナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物（以下、ナフタレン系と称す）が使用されている。

【0003】しかし、近年、石膏やセメントを使用した水硬性構造体は、超高強度の方向へ移行している。このような水硬性構造体の強度を向上する最も効果的で簡易な方法は、系の水分量を低減することである。ところが、現状の分散剤では水分量低減による高強度化が困難

である。すなわち、水分量を低減することにより流動性の低下や粘性が高くなり、ポンプ圧送に弊害が生じている。

【0004】近年、優れた分散性を発現するポリカルボン酸系の開発により、水分量の少ない領域における流動性の発現が可能となりつつある。例えば、不飽和結合を有するポリアルキレンオキサイドモノエスル系単量体とアクリル酸系及び／又は不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合体（特公昭59-18338号、特公平2-78978号公報）等の水溶性ビニル重合体が挙げられる。さらに本発明者らはポリアルキレングリコール鎖を長鎖にすることで流動性を飛躍的に改善した（特願平6-1010989号公報）。しかし、これらの分散剤についても粘性低下に関しては充分でなく、改善が望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の技術による知見から、一般に系のイオン強度が大きい高粒子濃度領域の分散系においては、静電反発による分散機構よりも立体障壁による分散機構が有効であることを考察し、立体障壁の主要な構成要素であるポリアルキレンオキサイド鎖（以下、AO鎖と略す）に着目し、流動性及び粘性との関係を種々検討した結果、AO鎖の付加単量体種及びそれらの付加形態が粘性低下に極めて関連することを見出し、上述の問題点を解決する分散剤、即ち所定の流動性の下で粘度低下を実現することができる分散剤を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基とオキシエチレン基とのランダム重合鎖（A）を導入した、水溶性共縮合体または水溶性共重合体を必須成分として含有する無機粉体用分散剤に関する。

【0007】また、本発明は、オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基とオキシエチレン基とのランダム重合鎖（a）とポリエチレンオキサイド鎖（b）とが交互に結合したブロック重合鎖（B）を導入した、水溶性共縮合体または水溶性共重合体を必須成分として含有する無機粉体用分散剤に関する。

【0008】本発明においては、AO鎖に、オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基とオキシエチレン基とのランダム重合鎖（以下、MO鎖と略す）を導入すると、ポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖又はポリブチレンオキサイド鎖（以下、それぞれEO鎖、PO鎖、BO鎖と略す）のブロック重合鎖を導入した場合に比べ、粘性が大幅に低減することを見出した。

【0009】従来の技術では、AO鎖導入の効果を、高粒子濃度領域の流動性発現だけに着目して確認しており、AO鎖の付加単量体及びそれらの付加形態と粘性低下に関する記載は全くされておらず、従来技術の実施例においても、MO鎖導入の記載はないことから、本発明

は従来にない（高流動性と低粘性を併せ持つ）機能を創出したものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明において、最も粘性低減の効果の大きいのは、AO鎖の全てをMO鎖とすることである。また、粘性低減の効果をより安定にするには、オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数が、MO鎖のモル数の10%以上あることが好ましい。ただし、あまりオキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基が多くなると疎水性が強くなり分散性が低下するので、オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数は、MO鎖のモル数の80%以下であることが必要で、より好ましくは60%以下であることである。特に、MO鎖の導入付加モル数が20モル未満の場合はオキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数が80%を超えると分散性の低下が著しい。

【0011】さらに、分散力を強化し流動性を付与するには、これにEO鎖を導入し、EO鎖とMO鎖とが交互に結合させたブロック重合鎖が良い。この場合、粘性低減にとってより好ましいのはMO鎖が自由末端側に位置することである。EO鎖とMO鎖を交互に結合させるのは、合成時間が長くなるため、製造コストを考慮すると、以下のような単純な結合パターンが好ましい。有効な分散性と粘性低減効果を有し、製造コスト的に最も有利なのは、AO鎖が、自由末端側のMO鎖と主鎖側末端のEO鎖の2鎖の結合よりなることである。また、プロピレンオキサイドとブチレンオキサイドとを比較すると、ブチレンオキサイドの方が粘性低減効果は大きい。製造コストを考慮すれば、より安価なプロピレンオキサイドだけを用いることが好ましい。

【0012】以上のMO鎖導入の効果に基づいて、以下のようなさらにきめ細かい機能設計が可能である。すなわち、分散性と粘性低下に機能を絞り、製造コストを抑えるには、AO鎖は全てMO鎖からなればよく、その構成モル数は平均で5～300モルの範囲が好ましい。さらに分散性を強化するには、EO鎖を導入し、AO全体の構成モル数を平均で10～300モル、かつAO鎖中のMO鎖の構成モル数を少なくとも5モル以上とし、かつMO鎖中のオキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数を少なくとも2以上とすることが望ましい。

【0013】分散性と粘性低下に加え、水硬性組成物の硬化速度（硬化速度の低遅延性）を付与するには、AO鎖の構成モル数が平均で50～300モルの範囲が良い。

【0014】分散性、粘性低下及び水硬性組成物の硬化速度に加え、分散性の保持（流動性の経時低下が小さい）を付与するには、AO鎖の構成モル数が平均で110～300モルの範囲が良い。

【0015】EO導入系の機能をより安定に発現するに

は、MO鎖の構成モル数が10~90%であることが望ましく、分散性と粘性低減を最もバランスよくするには、MO鎖の構成モル数が10~60%であることが最も望ましい。粘性低減効果をさらに安定にするには、オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数が、MO鎖のモル数の10~90%であることが好ましい。粘性低減と他の機能とのバランスを最も良くするには、オキシプロピレン基及び／又はオキシブチレン基の付加モル数が、MO鎖のモル数の10~60%であることが望ましい。

【0016】上述のAO鎖を導入した、共縮合体または共重合体の主鎖については限定するものではなく、水溶性であれば使用することができる。共縮合体の主鎖としては、芳香環の骨格を有するものなど、一例を挙げれば、ナフタレン、フェノール、アニリン、メラミンおよび尿素等の中から選ばれる1種または2種以上を含む骨格が挙げられる。また、その主鎖にスルホン酸基、メチルスルホン酸基およびカルボキシル基等の1種または2種以上の吸着基を含むものが挙げられる。さらにこれらの水溶性塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩の金属塩やアンモニウム塩、トリエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、モノエタノールアミン塩等が挙げられる。

【0017】具体的な構造体を挙げれば、フェノール、アニリン等へアルキレンオキシサイドを付加させた単量体とフェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ヒドロキシ安息香酸、メラミンのメチルスルホン化物、また芳香環以外として尿素のメチルスルホン化物等との共縮合体が一例として挙げられる。

【0018】これらの共縮合反応は、公知の水溶性樹脂の製造法により製造することができる（高分子化学、化学同人発行、p.235~p.244参照）。

【0019】また、上述のAO鎖を導入した、共重合体の主鎖についても限定するものではなく、水溶性であれば使用することができる。共重合体の主鎖としては、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基等を含むもの、およびこれらを水溶性塩にしたものが使用される。水溶性塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩の金属塩やアンモニウム塩、トリエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、モノエタノールアミン塩が一例として挙げられる。

【0020】共重合体の一例を挙げれば、メタノールにアルキレンオキシサイドを付加したものと（メタ）アクリル酸やマレイン酸とのエステル化物（イ）とアクリル酸系単量体や不飽和ジカルボン酸（ロ）との共重合体や水溶性塩、また、アリールアルコール、多価アルコール、不飽和ジカルボン酸、脂肪酸の脱水素（酸化）物等へアルキレンオキシサイドを付加したものと（ハ）とアクリル酸系単量体や不飽和ジカルボン酸（ニ）との共重合体や水溶性塩等が一例として挙げられる。

【0021】アクリル酸系単量体と不飽和ジカルボン酸の一例を挙げれば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、フマル酸等が挙げられる。

【0022】また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の二価~六価のアルコール類が一例として挙げられる。

【0023】さらにアリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン基を含む共重合体も使用される。

【0024】これらの共重合体は公知の製造法で得ることができる。例えば、特開昭59-162163号、特開平2-11542号、特開平2-78972号、特開平2-75677号、特開平1-226757号、特開昭58-38380号公報等に記載の重合法が挙げられる。

【0025】本発明における共縮合体または共重合体は、オキシアルキレン基を含む単量体に対して、共縮合または共重合される単量体との組成比が、オキシアルキレン基を含む単量体/共縮合または共重合単量体 = 1./100 ~ 100/100（モル比）の範囲が流動性と粘性低下に効果があり、10/100 ~ 60/100（モル比）が更に優れる。この範囲未満およびこの範囲を超えると分散性が低下傾向となり好ましくない。

【0026】また、本発明における共縮合体又は共重合体の分子量は1,000~500,000（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/水系、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）の範囲が流動性と粘性低下に優れ、5,000~100,000の範囲が更に優れる。分子量が1,000未満の場合や500,000を超える場合は流動性が低下傾向となり好ましくない。

【0027】本発明の分散剤を無機粉体の分散剤として添加する場合、添加量は無機粉体に対して0.01~1.0重量%が好ましく、0.05~0.5重量%がより好ましい。

【0028】本発明の分散剤は、公知の添加材（剤）と併用することができる。例えば、分散剤、気泡剤、消泡剤、防水剤、防腐剤、増粘剤、硬化促進剤、硬化遅延剤、フライアッシュ、シリカヒューム等が挙げられる。

【0029】また本発明の分散剤は、顔料類、粘土物質、砂、セメント類、石膏等の無機粉体に使用するものであるが、有機顔料や石炭等の分散剤としても使用することができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、本発明で使用した共縮合体と共重合体の製造法は、特願平5-231340号、特開昭59-162163号、特開平2-11542号、特開平2-78972号、特開平2-75677号、特開平1-226757号、特開昭58-38380号公報等に準じたものであり、用い

た共縮合体と共重合体の分子量はゲルパーミエーション
クロマトグラフィー法/水系、ポリスチレンスルホン酸
ナトリウム換算による分子量から求めたものである。

* 1及び表2に示す。

【0032】

【表1】

【0031】本発明に使用した分散剤の内容と記号を表*

モノマー成分			ポリマー形態			A0付加形態										MO中の PO付加 率 %	
						重合比 モル比		重合形態	分子量	配 置			MO強				全A0 付加率 %
										自由末端 付加	中 部	主鎖末端 付加	PD 付加 率	EO 付加 率	付加 形態		
A	B		A	B													
比較例 A 1	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	71000	—	(EO) ₁₁₅	—	—	0	0	—	115	115	0	0
	A 2	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	83000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	25	25	8 ¹¹	115	165	30	50
実施例 A 1	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	74000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	25	25	R ¹¹	65	115	43	50	
	A 2	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	78000	(EO) ₁₁₅	—	(MO) ₁₁₅	25	25	R	65	115	43	50
A 3	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	79000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	25 ¹¹	25	R	65	115	43	50	
A 4	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	68000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	2	3	R	7	12	42	40	
A 5	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	73000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	5	5	R	13	23	43	50	
A 6	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	71000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	10	10	R	26	46	43	50	
A 7	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	77000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	17	17	R	44	78	44	50	
A 8	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	90000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	43	43	R	114	200	43	50	
A 9	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	85000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	60	60	R	160	280	43	50	
A 10	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	73000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	10	10	R	95	115	17	50	
A 11	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	72000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	20	20	R	75	115	35	50	
A 12	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	76000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	33	33	R	49	115	57	50	
A 13	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	75000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	48	48	R	19	115	83	50	
A 14	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	74000	—	(MO) ₁₁₅	—	3	3	R	0	12	100	25	
A 15	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	75000	—	(MO) ₁₁₅	—	11	11	R	0	50	100	22	
A 16	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	77000	—	(MO) ₁₁₅	—	17	17	R	0	80	100	21	
A 17	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	75000	—	(MO) ₁₁₅	—	25	25	R	0	115	100	22	
A 18	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	78000	—	(MO) ₁₁₅	—	43	43	R	0	200	100	22	
A 19	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	78000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	7	43	R	65	115	43	14	
A 20	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	78000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	19	31	R	65	115	43	38	
A 21	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	75000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	28	22	R	65	115	43	56	
A 22	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	77000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	35	15	R	65	115	43	70	
A 23	Me(A0)・MAAEst	MAA	20	80	共重合体	80000	(MO) ₁₁₅	—	(EO) ₁₁₅	42	8	R	65	115	43	84	

【0033】

【表2】

	モノマー成分			ポリマー構造				A O 付 加 形 態								
								重合モル比			分子量	配 置			MO鎖	
	A	B	C	A	B	C	自由末端 %	中 部 %	主鎖末端 %	PO %		EO %				
実施例 B 1	Ph(AO)	フェノールスルホン酸	ポリフェニル安息香酸	20	40	40	18000	—	(MO) ₁₀₀	—	5	5	0	10	100	50
B 2	Ph(AO)	フェノールスルホン酸	ポリフェニル安息香酸	15	40	60	25000	(MO) ₁₀₀	—	(EO) ₁₀₀	5	5	50	60	17	50
B 3	Ph(AO)	フェノールスルホン酸	ポリフェニル安息香酸	10	40	60	36000	(EO) ₁₀₀	—	(MO) ₁₀₀	10	10	100	120	17	50
B 4	アミノベンゼン(AO)	ジフェニルアミンスルホン酸	フェノールスルホン酸	10	10	80	21000	—	(MO) ₁₀₀	—	3	20	0	23	100	13
B 5	ベンジルメルカプタン(AO)	ジフェニルアミンスルホン酸	ジフェニル尿素	5	95	5	13000	—	(MO) ₁₀₀	—	6	18	0	24	100	25
B 6	Me(AO)・MAAEst	MAA	—	35	65	—	41000	(MO) ₁₀₀	—	(EO) ₁₀₀	25	25	65	115	43	50
B 7	Me(AO)・MAAEst	MAA	ジフェニル安息香酸	15	90	10	43000	(MO) ₁₀₀	—	(EO) ₁₀₀	25	25	150	200	25	50
B 8	AA(AO)	AA	—	8	100	0	39000	—	(MO) ₁₀₀	—	60	60	0	120	100	50
B 9	マレイン酸(AO)・AAEst	MAA	—	70	100	0	9600	(MO) ₁₀₀	—	(EO) ₁₀₀	25	25	10	60	83	50
B10	アリルAlc(AO)	アミン酸	—	80	100	0	6800	(EO) ₁₀₀	(MO) ₁₀₀	(EO) ₁₀₀	5	5	70	80	13	50
B11	アリルAlc(AO)	AA	—	90	100	0	27000	(EO) ₁₀₀	(MO) ₁₀₀	(EO) ₁₀₀	6	6	100	112	11	50
B12	マレイン酸(AO)	MAA	—	80	100	0	11000	(MO) ₁₀₀	—	(EO) ₁₀₀	10	10	100	120	17	50
比較例 B 1	Ph(AO)	フェノールスルホン酸	ポリフェニル安息香酸	15	40	60	24000	—	(EO) ₁₀₀	—	0	0	50	50	0	—
B 2	Me(AO)・MAAEst	MAA	—	30	100	—	42000	—	(EO) ₁₀₀	—	0	0	23	23	0	—
B 3	アリルAlc(AO)	アミン酸	—	80	100	—	7100	—	(EO) ₁₀₀	—	0	0	20	20	0	—

【0034】*1:ブロック付加、*2:ランダム付加、*3:全てブチレンオキサイド

尚、表1及び表2中の略語は以下の通りである。

Me(AO)MAAEst:メタノール(AO)メタクリル酸エステル、MAA:メタクリル酸、Ph:フェノール、Alc:アルコール、AA:アクリル酸。

【0035】さらに、MO鎖を含むAO鎖の製造法は以下の通りである。原料アルコールに触媒量のアルカリ性物質を加え、あらかじめ所定の比率で混合したエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの混合物を所定量付加重合反応(A)させ、次に所定量のエチレンオキサイドを付加重合反応(B)させる。最初の付加重合反応(A)で、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム重合が得られ、次の付加重合反応(B)でエチレンオキサイドのブロック重合鎖が得られる。

【0036】表1及び表2に示す本発明分散剤と比較分散剤の評価は以下の方法で行った。

〈評価法-1〉二酸化チタン1000部、水 215部に分散剤を二酸化チタンに対して、0.2%添加してホモミキサー(株式会社特殊機化製)で12000rpm×90秒間攪拌、B型粘度計で粘性(センチポイズ)を測定した。結果を表4及び表5に示す。

【0037】〈評価法-2〉コンクリートにおける評価を行った。コンクリートの配合条件を表3に示す。

【0038】

【表3】

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)			
		C	W	S	G
30	43.8	550	165	732	936
使用材料					
W	:	水道水			
C	:	ビーライト系低発熱セメント (秩父小野田社製;商品名ハイフローセメント)比重=3.16			
S	:	紀の川産川砂 比重=2.56			
G	:	宝塚産砕石 比重=2.60			
s/a	:	砂/砂+砂利(容積率)			

【0039】コンクリートの製造は、表3に示すコンクリート配合により、材料と分散剤を強制ミキサーで調製した。流動性はスランプフロー値(流動性値)で550±50mmになるように分散剤の添加量で調製した。空気量は2%以下になるように消泡剤(シリコン系)で調製した。スランプフロー値はJIS A-1101法に準じて測定した。粘性低下の効果は(コンクリートの拡がり速度)、スランプコーンを引き上げて500mmに達するまでの時間(秒)を測定し、調べた。スランプ保持性はコンクリート調製後、静置状態で1~2時間経過後のスランプフローを測定し、評価した。凝結時間はASTM-C-403に準じて、測定し評価した。結果を表4及び表5に示す。

【0040】

【表4】

	TiO ₂ スラリー 粘度 cps	コンクリート試験結果					
		添加量 %	拡がり 速度 秒	スランプフロー			凝結時間 (終結) 時間 分
				直後	1時間後	2時間後	
比較例A1	3200	0.22	21.9	570	560	540	5 05
A2	2900	0.28	20.0	560	520	470	5 05
実施例A1	580	0.24	8.9	570	560	520	5 08
A2	1190	0.24	9.7	580	560	540	5 22
A3	410	0.32	8.1	580	570	530	5 08
A4	80	0.33	7.0	580	510	460	9 41
A5	120	0.33	7.3	550	520	460	8 22
A6	200	0.31	7.9	560	530	480	7 39
A7	290	0.30	8.2	570	550	500	6 01
A8	850	0.22	9.8	570	570	550	4 58
A9	1200	0.22	11.3	570	570	560	4 50
A10	990	0.22	13.7	570	560	550	5 12
A11	710	0.24	10.0	560	550	530	5 10
A12	520	0.25	8.2	560	550	510	5 20
A13	450	0.29	7.8	570	550	500	5 14
A14	65	0.35	5.0	600	510	450	9 45
A15	160	0.30	6.9	570	530	460	7 21
A16	230	0.30	7.5	570	530	490	6 10
A17	380	0.26	7.9	570	540	490	5 10
A18	700	0.24	8.8	570	560	530	4 51
A19	640	0.23	9.7	580	560	530	5 11
A20	580	0.25	8.9	590	570	530	5 18
A21	540	0.26	8.3	580	560	520	5 04
A22	520	0.28	8.1	570	550	510	5 08
A23	510	0.29	7.9	570	550	510	5 11

【0041】

【表5】

	TiO ₂ スラリー 粘度 cps	コンクリート試験結果				
		添加量 %	拡がり 速度 秒	スランブフロー		
				直後	1時間後	2時間後
実施例 B 1	190	0.31	9.2	560	530	490
B 2	410	0.29	8.2	550	530	500
B 3	830	0.27	8.0	560	540	530
B 4	240	0.35	9.7	530	500	460
B 5	280	0.38	10.5	550	500	440
B 6	620	0.30	9.0	540	520	500
B 7	1060	0.25	7.1	560	540	520
B 8	430	0.26	7.7	530	500	490
B 9	380	0.33	10.5	540	500	440
B 10	700	0.35	10.7	550	530	420
B 11	1490	0.30	10.5	560	520	520
B 12	890	0.30	8.9	550	500	490
比較例 B 1	2100	0.30	18.5	560	530	500
B 2	2400	0.35	20.5	540	530	400
B 3	3600	0.40	21.3	530	500	410

【0042】尚、表4及び表5中の比較品以外の分散剤として、以下の分散剤を使用した結果を下記に示す。

・粘度に関する比較品

ポリアクリル酸Na（商品名ボイズ530、花王（株）製）；2200cps

・コンクリート物性に関する比較品

ナフタレン系分散剤（商品名マイテイ150、花王（株）製）；

（添加量、拡がり速度、スランブフロー（直後、1時間 *

*後、2時間後））=（0.75%、26.5秒、（530、420、370mm））

〈評価結果・効果〉表4、表5から明らかな如く、本発明の分散剤は比較品に比べて、粘性低下の効果が優れる。従って、顔料スラリー系は濃度アップが可能となり、セメント組成物については作業性・施工性のトラブルが解消されるとともに、超高強度構造物が容易に得ることが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 C 3/10

// C 0 4 B 103:40

識別記号

PCD

弁内整理番号

F I

C 0 9 C 3/10

技術表示箇所

PCD

(72)発明者 柴 大介

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 倭 富士桜

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 光野 良直

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内